

Lithium ion battery using high polymer pyrolytic carbon as negative pole

Patent number: CN1228624
Publication date: 1999-09-15
Inventor: CI YUNXIANG (CN); ZHOU HENGHUI (CN); CHEN JITAO (CN)
Applicant: UNIV BEIJING (CN)
Classification:
- **international:** H01M10/36; H01M10/40; H01M10/38
- **european:**
Application number: CN19980100696 19980311
Priority number(s): CN19980100696 19980311

[Report a data error here](#)**Abstract of CN1228624**

The present invention relates to a lithium ion cell. Its negative pole is a mixture body using high polymer pyrolytic carbon as main component. Said high polymer pyrolytic carbon is obtained by using a simple, safe and low-cost preparation method. Its positive pole is a lithium-inlaid transition metal oxide, and the lithium salt mixed organic solvent solution is its electrolyte, and the high-molecular polymer microporous membrane is used as its diaphragm. The capacity of said cell is between 350-454 mAh/g.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(D)

2

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁶

H01M 10/36

H01M 10/40 H01M 10/38

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98100696.5

[43] 公开日 1999 年 9 月 15 日

[11] 公开号 CN 1228624A

[22] 申请日 98.3.11 [21] 申请号 98100696.5

[74] 专利代理机构 北京大学专利事务所

[71] 申请人 北京大学

代理人 周 政

地址 100871 北京市海淀区中关村北京大学

[72] 发明人 慈云祥 周植辉 陈继涛

权利要求书 3 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 高聚物热解碳为负极的锂离子电池

[57] 简要

本发明涉及一种锂离子电池。负极是以高聚物热解碳为主要成分的混合体，所用的高聚物热解碳，是以简单、安全和低成本的方法制得的。嵌锂过渡金属氧化物为正极。锂盐的混合有机溶剂溶液为电解液。用高分子聚合物微孔薄膜为隔膜。电池的容量介于 350—454mAh/g 之间。

INN 1008-4274

BEST AVAILABLE COPY

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

3

1. 一种锂离子电池, 其特征在于, 所述的电池包括:

(1). 负极: 其组成包括: 聚苯热解碳、导电剂、稳定剂和黏接剂, 它们的重量比依次为: 99.4-35%: 0.5-16%: 0-40%: 0.1-10%;

其中的聚苯热解碳由下述方法制得: 将氢与碳的原子比为0.2-0.8的聚苯在流速为每分钟0.01-10升的氮气流中热解, 升温速度为每分钟2-40℃, 保持600-1100℃热处理0.5-48小时, 然后降温, 以每分钟1-35℃的速率降至15-25℃, 如此制得的热解碳为无序碳与其重量0.001-2%的石墨微晶之混合体;

其中的导电剂, 选自石墨或炭黑, 或者它们的混合物, 其混合重量比依次为(1-2):(2-3);

其中的稳定剂, 选自包括: 氯化铵、碳酸铵或碳酸氢铵, 或者它们的混合物; 它们中的任两种依次混合时, 其重量混合比为(0.5-1):(1-2); 三种混合时, 其重量混合比依次为(0.5-1):(1-2):(2-5);

其中的黏结剂, 选自聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯;

(2). 正极: 由嵌锂的过渡金属氧化物构成, 选自包括: 嵌锂氧化钴、嵌锂氧化镍或嵌锂氧化锰嵌锂的过渡金属氧化物;

(3). 电解液: 为锂盐的有机混合溶剂溶液, 浓度为一摩尔, 锂盐选自包括: 氯酸锂、四氟硼酸锂或六氟磷酸锂;

有机溶剂选自: 碳酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸丙烯酯、乙二醇二甲醚它们中的任何两种的组合, 体积混合比为一比一;

(4). 隔膜: 为高分子聚合物微孔薄膜, 包括: 聚丙烯微孔薄膜;

该类电池连续充放电测定其容量, 可逆比容量介于350-454 mAh/g之间,

2. 按照权利要求1所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的:

(1). 负极: 其组成包括: 聚苯热解碳、炭黑、聚四氟乙烯, 它们的重量比依次为: 10: 2: 1;

其中的聚苯热解碳由下述方法制得: 将氢与碳的原子比为0.6的聚苯在流速为每分钟1-6升的氮气气氛下, 以每分钟20℃的速率升至700-800℃, 保持该温度0.5-1.5小时后, 将温度按每分钟1-3℃的速率降到15-25℃;

000-000-111

(2). 正极: 为嵌锂氧化钴;

(3). 电解液: 是混合比为一比一的碳酸乙酯和碳酸二乙酯混合液的高氯酸锂溶液, 其浓度为一摩尔;

(4). 隔膜: 为聚丙烯微孔薄膜;

该电池按 25 毫安/(克碳) 的速率充电至 4.1 伏, 放电至 2.0 伏, 测得可逆比容量为 380mAh/g.

3. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的电解液: 是混合比为一比一的碳酸丙烯酯和乙二醇二甲醚混合液的高氯酸锂溶液, 其浓度为一摩尔; 该电池的可逆比容量为 350mAh/g.

4. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的负极包括: 聚苯热解碳、炭黑、聚四氟乙烯和碳酸氢铵, 它们的重量比依次为: 10:2:1:5, 该电池的可逆比容量为 454mAh/g, 20 次充放电循环后, 容量为 402mAh/g.

5. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的正极为嵌锂氧化钴; 该电池按 25 毫安/(克碳) 的速率充电至 4.3 伏, 放电至 3.5 伏, 测得可逆比容量为 395mAh/g,

6. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的负极包括: 聚苯热解碳、炭黑、聚偏氟乙烯和碳酸氢铵, 它们的重量比依次为: 10:2:1:4, 该电池的可逆比容量为 412mAh/g,

7. 按照权利要求 1 所述的锂离子电池, 其特征在于, 所述电池的正极: 为嵌锂氧化镍; 电解液是: 混合比为一比一的碳酸乙酯和碳酸二甲酯混合液的六氟磷酸锂溶液, 其浓度为一摩尔, 该电池的可逆比容量为 450mAh/g, 20 次充放电循环后, 容量为 410mAh/g.

8. 权利要求 1、2、3、4、5、6 或 7 所述电池的制备方法, 其特征在于, 所述的方法包括:

(1). 负极的制备:

A. 制备聚苯热解碳, 将氢与碳的原子比为 0.2-0.8 的聚苯在流速为每分钟 0.01-10 升的氮气流中热解, 升温速度为每分钟 2-40°C, 保持 600-1100°C 热处理 0.5-48 小时, 然后降温, 以每分钟 1-35°C 的速率降至 15-25°C, 即可得到所需的热解碳, 该热解碳为无序碳与其重量 0.001-2% 的石墨微晶的混合体;

B. 于一定量的以上制得的热解碳中加入其重量 0-40% 前述的稳定剂, 再分别加入其重量 0.5-16% 前述的导电剂和 0.1-10% 前述的粘接剂, 研磨均匀后, 用已知的方法制成碳负极;

000000.11

(2). 选择前述的嵌锂的过渡金属氧化物作正极;

(3). 配制电解质混合有机溶剂溶液: 浓度为1摩尔, 电解质选用前述的锂盐; 有机溶剂选自前述溶剂的任何两种的组合, 它们的混合体积比为一比一;

(4). 选用高分子聚合物多孔薄膜作隔膜;

将上列各材料根据其功能要求组装成大小不同的各种模型电池, 即为本发明的的锂离子电池,

9. 权利要求1、2、3、4、5、6或7所述电池的用途, 其特征在于, 该类电池的用途包括: 用于移动电话、笔记本电脑、播放像机、电动汽车, 因其可制成大小不同的各种形状, 适于在各种用电领域使用。

BEST AVAILABLE COPY

说 明 书

高聚物热解碳为负极的锂离子电池

本发明涉及一种锂离子电池,其负极是以高聚物热解碳为主要成分的混合体,所用的高聚物热解碳,是以聚苯为原料,以简单、安全和低成本的方法制得。该电池的容量(以负极活性物质的量计,以下同)介于250-454mAh/g之间。

锂离子电池在近些年来受到相关研究人员和产业界人士的特别关注,但其关键是正负极材料的制备及其优良性能,即力求获得比容量高,结构稳定的正负极。石油焦炭和石墨经过特殊处理曾用作锂离子电池的负极材料,但二者的比容量均不太高,前者为180mAh/g左右,后者最高为350mAh/g。随后,经过进一步的发展,采用高聚物热解得到的碳质材料作负极活性材料,得到了较好的效果。据 *Science* 1994(264) 556 报导,在氢气气氛中,于700℃热解聚苯,以如此得到的热解碳作负极,比容量可达到680mAh/g。但用氢气作处理气氛,成本高,危险性大,而且,据 *J. Electrochem. Soc.* 1944(11) L143 报导,上述方法制得的热解碳的比容量与热处理温度密切相关,同时,在以后的充放电过程中,容量逐渐损失。因此,使用以上的聚苯热解碳材料作为电池的负极,尚未制得符合实际应用的锂离子电池产品。

本发明的目的是,针对以上所述的缺陷,提供一种适用的锂离子电池,其负极是以聚苯热解碳为主要组分,配以导电剂、稳定剂和黏接剂等构成。其中的聚苯热解碳是以简单、安全和低成本的新方法制得。

本发明的锂离子电池包括:

1. 负极:其组成包括:聚苯热解碳、导电剂、稳定剂和黏接剂,它们的重量比依次为:99.4-35%:0.5-16%:0-40%:0.1-10%。

其中的聚苯热解碳由下述方法制得:将氯与碳的原子比为0.2-0.8的聚苯在流速为每分钟0.01-10升的氯气流中热解,升温速度为每分钟2-40℃,保持600-1100℃热处理0.5-48小时,然后降温,以每分钟1-35℃的速率降至15-25℃。如此制得的热解碳为无序碳与其重量0.001-2%的石墨微晶之混合体。

其中的导电剂,选自石墨或炭黑,或者它们的混合物,其混合重量比依次为(1-2):(2-3)。

BEST AVAILABLE COPY

其中的稳定剂，选自包括：氯化铵、碳酸铵或碳酸氢铵，或者它们的混合物，它们中的任两种依次混合时，其重量混合比为(0.5-1):(1-2)；三种混合时，其重量混合比依次为(0.5-1):(1-2):(2-5)。

其中的黏接剂，选自聚四氟乙烯或聚偏氟乙烯。

2. 正极：由嵌锂的过渡金属氧化物构成，选自包括：嵌锂氧化钴、嵌锂氯化镍或嵌锂氯化锰等嵌锂的过渡金属氧化物。
3. 电解液：为锂盐的有机混合溶剂溶液，浓度为一摩尔，锂盐选自包括：高氯酸锂、四氟硼酸锂或六氟磷酸锂。

其中的有机溶剂选自：碳酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸丙烯酯、乙二醇二甲醚它们中的任何两种的组合，其体积混合比为一比一。

4. 隔膜：为高分子聚合物微孔薄膜，包括：聚丙烯微孔薄膜等。

如上构成的锂离子电池充电后，锂离子嵌入负极，形成工作电池，连续充放电测定其容量，以负极活性物的重量计，不同电池的可逆比容量介于350-454 mAh/g之间。该电池能与多种电解液配合，有良好的循环性能。

本发明的锂离子电池的制备方法，其包括：

(1). 负极的制备：

A. 制备聚苯热解碳，将氢与碳的原子比为0.2-0.8的聚苯在流速为每分钟0.01-10升的氮气流中热解，升温速度为每分钟2-40℃，保持600-1100℃热处理0.5-48小时，然后降温，以每分钟1-35℃的速率降至15-25℃，即可得到所需的前述热解碳。

B. 于一定量的以上制得的热解碳中加入其重量0-20%前述的稳定剂，再分别加入其重量0.5-20%前述的导电剂和0.1-15%前述的黏接剂，研磨均匀后，用已知的方法制成碳负极。

(2). 选择前述的嵌锂的过渡金属氧化物作正极。

(3). 配制电解质混合有机溶剂溶液，浓度为1摩尔，电解质选用前述的锂盐；有机溶剂选自前述溶剂的任何两种的组合，它们的混合体积比为一比一。

(4). 选用高分子聚合物多孔薄膜作隔膜。

将上列各材料根据其功能要求组装成大小不同的各种模型电池，即为本发明的锂离子电池。

本发明的优点是：

- (1). 用成本低廉、安全的方法制得聚苯热解碳，且其性能稳定可靠。

BEST AVAILABLE COPY

- (2). 负极由聚苯热解碳与导电剂、稳定剂和黏接剂混合制成碳负极, 使其有高度的可逆性。
- (3). 可逆比容量介于 350—454 mAh/g 之间。该电池能与多种电解液配合, 有良好的循环性能。

本发明的锂离子电池的用途:

该类电池的用途极为广泛, 包括: 用于移动电话、笔记本电脑、摄放像机、电动汽车等, 同时因其可制成大小不同的各种形状, 适于在各种用电领域使用。

为了更清楚地说明本发明, 列举以下实施例, 但其对本发明无任何限制。

实施例1.

将10克氢碳比为0.62的聚苯, 在每分钟1-6升的氮气气氛下, 以每分钟20℃的速率升至700-800℃, 保持该温度0.5-1.5小时后, 将温度按每分钟1-3℃的速率降到15-20℃。所得热解碳按下列方法制备电池负极。

称取10克热解碳, 于其中加入2克炭黑或石墨, 1克聚四氟乙烯, 研磨均匀后, 按已知方法制成电极。以嵌锂氧化钴为正极。将1摩尔的高氯酸锂溶解在1升碳酸乙酯和碳酸二乙酯(体积比1:1)混合溶剂中, 制成电解液。以聚丙烯微孔薄膜为隔膜, 组装成模型电池。按25毫安/(克碳)的速率充电至4.1伏, 放电至2.0伏, 测得可逆比容量为380mAh/g。

实施例2.

按照实施例1的方法制备热解碳材料和电极, 用碳酸丙烯酯和乙二醇二甲醚混合溶剂(体积比1:1)制成1摩尔的高氯酸锂电解液。按实施例1的方法测定可逆比容量为350mAh/g。

实施例3.

按照实施例1的方法制备热解碳材料, 按下列方法制备碳电极: 称取10克热解碳, 于其中加入混合比为1:1的2克炭黑和石墨的混合物, 1克聚四氟乙烯, 以及5克碳酸氢铵, 研磨均匀后, 按已知方法制成电极。按实施例1的方法组装成电池后, 测定其可逆比容量, 为454mAh/g, 20次充放电循环后, 容量为402mAh/g。

实施例4。

按照实施例1和3的方法分别制备热解碳材料和电极, 以嵌锂氧化钴为正极, 按照实施例1的方法组装成模型电池。按25毫安/克碳的速率充电至4.3伏, 放电至3.5伏, 测得可逆比容量为395mAh/g。

9/9

实施例5.

按照实施例1的方法制备热解碳材料,按下述方法制备碳电极:称取10克热解碳,于其中加入2克炭黑,1克聚偏氟乙烯,以及4克碳酸氢铵和氯化铵的混合物,其混合比为3:1,研磨均匀后,按已知方法制成电极,再按实施例1的方法组装成模型电池,测定其可逆比容量为412mAh/g。

实施例6.

按照实施例5的方法制备碳碳电极,以嵌锂氧化镍为正极,以碳酸乙酯和碳酸二甲酯混合溶剂(体积比1:1)与六氟磷酸锂制成1摩尔的电解液,再按实施例1的方法组装成模型电池,测其可逆比容量为450mAh/g,20次充放电,循环后容量为410mAh/g。

BEST AVAILABLE COPY